

На правах рукописи



**Пьянкова Людмила Александровна**

**НАНОЧАСТИЦЫ ВИСМУТА В ИНВЕРСИОННОЙ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре физики и химии  
ФГБОУ ВПО «Уральского государственного экономического университета».

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: заслуженный деятель науки РФ,  
доктор химических наук, профессор  
**Брайнина Хьена Залмановна**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор  
**Матерн Анатолий Иванович**  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Тоболкина Наталья Виссарионовна**

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Башкирский государственный  
университет, г. Уфа

Защита состоится 30 января 2012 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета (И-420).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Сведения о защите и автореферат диссертации размещены на официальном сайте ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» [www.ustu.ru](http://www.ustu.ru) и на официальном сайте ВАК Министерства образования и науки РФ [www.vak.ed.gov.ru](http://www.vak.ed.gov.ru).

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан: «16» декабря 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.285.09,

д.х.н., профессор



Ямщиков Л.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В современном индустриальном обществе с каждым годом возрастает влияние техногенных и антропогенных факторов на состояние окружающей среды и здоровье человека. В ряде случаев такое влияние приводит к необратимым изменениям биосферы и, как следствие, является одной из причин различных генетических отклонений у живых организмов. Глобальный характер современных экологических проблем требует проведения постоянного мониторинга техногенных загрязнителей и миграции токсичных веществ в окружающей среде.

Одним из высокоэффективных методов анализа является инверсионная вольтамперометрия (ИВ), где в качестве рабочего широко используют ртутьсодержащие электроды. Тенденция полного запрета применения ртути и ее солей в анализе требует разработки новых нетоксичных электродов, приближенных по аналитическим характеристикам к используемым ртутьсодержащим электродам.

Значительно расширить возможности метода ИВ можно, изменяя свойства рабочих электродов путем их модифицирования. Поиск и применение новых электродных материалов, расширение круга исследуемых реагентов-модификаторов смогут привести к созданию новых электрохимических сенсоров, существенно улучшить селективность измерений и обеспечить снижение предела обнаружения определяемых элементов. Появление и использование наноматериалов в электроаналитической химии произвело революцию в этой области, привело к появлению нового поколения химических и биохимических сенсоров.

Актуальность диссертационной работы определяется созданием новых сенсоров, на основе наноструктур, расширяющих возможности инверсионной вольтамперометрии.

Диссертационная работа является частью исследований, проводимых на кафедре физики и химии ГОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет» в рамках проекта РФФИ-Урал № 07-03-96070

«Нанокристаллы металлов как новые модификаторы электрохимических сенсоров» (2007-2009 гг.) и заданий Министерства промышленности и науки Свердловской области «Нанотехнологии в био- и химических сенсорах для мониторинга окружающей среды и здоровья человека» (2008-2010 гг.).

**Целью диссертационного исследования является** разработка высокочувствительных, селективных, экологически безопасных электрохимических сенсоров для вольтамперометрического определения Zn (II), Cd (II), Pb (II), Ni (II) и S (II) в водах, почвах, растительных и пищевых объектах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **задачи**:

1. Синтезировать наночастицы висмута ( $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ ) с воспроизводимыми целевыми характеристиками.
2. Исследовать распределение наночастиц по размерам в золях и на поверхности трансдьюсера.
3. Изучить электрохимические свойства наночастиц разного размера, иммобилизованных на поверхность толсто пленочного графитсодержащего электрода (ТГЭ), используя для интерпретации результатов и предсказания сенсорных свойств предложенную проф. Брайниной Х.З. математическую модель, описывающую электроокисление наночастиц металлов.
4. Разработать вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута для определения Zn (II), Cd (II), Pb (II) (С-1).
5. Разработать вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута, чувствительный к сульфид-ионам (С-2), и методику их определения.
6. Разработать вольтамперометрический сенсор (С-3) на основе наночастиц висмута, чувствительного к ионам никеля, и выбрать оптимальные условия его определения.
7. Применить разработанные сенсоры для вольтамперометрического определения Zn (II), Cd (II), Pb (II), Ni (II) и S (II) в модельных растворах и реальных объектах.

### **Научная новизна работы**

- Впервые изучено электрохимическое поведение наночастиц висмута различного размера, локализованных на поверхности ТГЭ. Установлено, что при уменьшении размера наночастиц висмута происходит смещение потенциала максимального тока окисления ( $I_{\max}$ ) висмута в катодную область, что указывает на увеличение электрохимической активности более мелких частиц по сравнению с объёмным металлом или крупными частицами. Показана взаимосвязь этого эффекта с величиной  $\Delta G^\circ$ .
- Получена новая информация о взаимосвязи массы, размера и распределения наночастиц на поверхности тронсдьюсера и свойствами сенсоров, предназначенных для реализации основных вариантов концентрирования в методе ИВ: для концентрирования в результате разряда ионов металлов тронсдьюсер должен быть модифицирован золей, содержащим 0,14 мкг наночастиц, размер которых равен  $30 \pm 5$  нм; для концентрирования в виде малорастворимого соединения с материалом сенсора, тронсдьюсер должен быть модифицирован золей, содержащим 1,4 мкг наночастиц, размер которых равен  $181 \pm 7$  нм; при адсорбционном концентрировании тронсдьюсер должен быть модифицирован золей, содержащим 5,6 мкг наночастиц, размер которых равен  $380 \pm 76$  нм.

### **Практическая значимость работы**

- Разработан быстрый и простой способ химического синтеза, позволяющий получить  $Bi_{\text{нано-хим}}$  размером  $30 \pm 5$  нм в золе.
- Разработаны экологически безопасные, имеющие длительный период хранения и эксплуатации, высокочувствительные вольтамперометрические сенсоры на основе  $Bi_{\text{нано-хим}}$ , для определения Zn (II), Cd (II), Pb (II), Ni (II) и S (II).
- Разработан способ одновременного определения Zn (II), Cd (II) Pb (II) методом анодной ИВ (АИВ) в интервале определяемых содержаний 1 – 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения (ПрО) для Zn (II), Cd (II) и Pb (II) равен 0,52, 0,50 и 0,56

мкг/дм<sup>3</sup>, соответственно, что позволяет оценивать их содержание в водах с использованием С-1 в качестве рабочего электрода.

•Разработан способ определения сульфид-ионов в модельных растворах, методом катодной ИВ (КИВ) в интервале содержаний 0,03 – 0,2 мг/дм<sup>3</sup> с применением С-2 в качестве рабочего электрода. ПрО составляет 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

•Разработан способ определения Ni (II) методом адсорбционной катодной ИВ (АдКИВ) с применением С-3 в качестве рабочего электрода для анализа почв, растительных и пищевых объектов. ПрО никеля составил 0,11 мкг/дм<sup>3</sup>.

**Автор выносит на защиту следующие положения:**

1. Способ получения наночастиц висмута со стабильными целевыми характеристиками.
2. Результаты микроскопических исследований золь наночастиц висмута.
3. Результаты электронномикроскопических исследований поверхности ТГЭ, модифицированного наночастицами висмута (ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$ ), структуры и размеров формирующихся ансамблей наночастиц.
4. Результаты исследований электрохимического поведения частиц висмута разного размера, иммобилизованных на поверхность ТГЭ, и их интерпретация на основе ранее опубликованной математической модели.
5. Результаты исследований разряда-ионизации  $\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^{\circ}$ ,  $\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}^{\circ}$ ,  $\text{Pb}^{+2}/\text{Pb}^{\circ}$  на электродах, модифицированных  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ .
6. Методы определения Zn (II), Cd (II), Pb (II), Ni (II) и сульфид-ионов в модельных растворах, водах, почвах, растительных и природных объектах с использованием вольтамперометрических сенсоров на основе  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ .
7. Результаты исследования влияния массы частиц на поверхности сенсора на тип концентрирования определяемых элементов.

**Апробация работы.** Результаты исследований представлены на Втором и Третьем международных конкурсах научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (Москва, 2009 г, 2010 г), XX и XXI Российских молодежных научных конференциях (Екатеринбург, 2010 г, 2011 г), Съезде аналитиков «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010 г),

Симпозиуме с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии» (Томск, 2010 г), VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2011» (Архангельск, 2011 г), XVII Российскому симпозиуму по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2011» (Черноголовка, 2011 г), XIV Всероссийском экономическом форуме научно-исследовательских работ молодых ученых и студентов «Конкурентоспособность территорий» с международным участием, III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2011 г),

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, и тезисы 12 докладов.

**Личное участие автора** состоит в проведении экспериментальной работы для решения поставленных задач, систематизации, анализе, обобщении и интерпретации полученных данных.

**Структура работы.** Работа состоит из введения, литературного обзора, 5 экспериментальных глав, выводов и списка литературы, включающего 169 ссылок на отечественные и зарубежные работы. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы и 33 рисунка.

Во ***Введении*** раскрыта актуальность темы исследования, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту. В ***Литературном обзоре (глава 1)*** рассмотрены работы, посвященные модифицированным висмутом сенсорам, используемым для определения Zn (II), Cd (II) и Pb (II) и различных металлов в АдКИВ. Представлены литературные данные, касающиеся электрохимического определения S (II). Дан обзор способов получения наночастиц висмута. Проанализированы работы, посвященные изучению особенностей физических и химических свойств наночастиц. Проведен анализ работ, посвященных использованию сенсоров, модифицированных наночастицами висмута в ИВ. В ***Экспериментальной части (глава 2)*** описаны используемые химические

реактивы, аппаратура, конструкции и способы изготовления индикаторных электродов, методика проведения эксперимента, приготовления и анализа растворов. **Глава 3** посвящена разработке метода синтеза наночастиц висмута и изучению их электрохимических свойств. В **главе 4** изучены процессы ионизации Zn (II), Cd (II) и Pb (II) с поверхности С-1 и разработан сенсор на основе наночастиц висмута для их одновременного определения. **Глава 5** посвящена разработке метода определения сульфид-ионов в модельных растворах. В **главе 6** описана разработка вольтамперометрического сенсора на основе наночастиц висмута для определения никеля.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### 1. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА

Предложенный нами метод синтеза наночастиц висмута заключается в химическом восстановлении раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  четырехкратным мольным избытком  $\text{NaBH}_4$  в течение 10 мин при температуре  $100^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании раствора.

На рис. 1 представлены электронные фотографии наночастиц висмута в золе (ПЭМ). Среднемассовый размер наночастиц  $\text{Bi}$ , полученных газозольным методом ( $\text{Bi}_{\text{нано-гф}}$ ), в золе равен  $40 \pm 6$  нм, среднемассовый размер частиц, полученных химическим способом ( $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ ), в золе равен  $30 \pm 5$  нм.

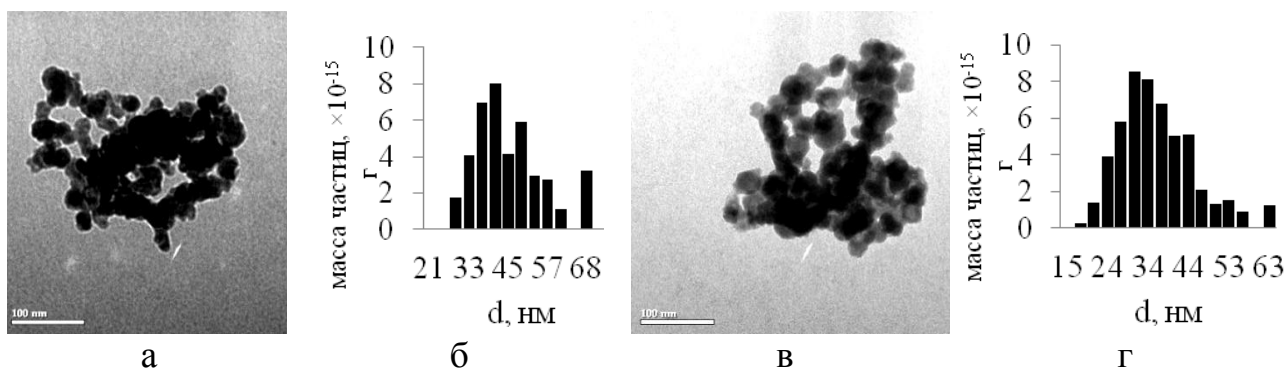


Рисунок 1 – Микрофотографии зольей  $\text{Bi}_{\text{нано-гф}}$  (а) и  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$  (в) и гистограммы распределения по размерам частиц висмута в золях (б, г), соответственно.



На рис. 2 представлены электронные фотографии поверхности ТГЭ (СЭМ), модифицированной наночастицами висмута разного размера, и гистограммы (б, г) распределения частиц по массе.

Среднемассовый радиус частиц  $Bi_{\text{нано-эф}}$  равен  $56 \pm 6$  нм, частиц  $Bi_{\text{нано-хим}}$  –  $150 \pm 9$  нм. Размер наночастиц в золе меньше, чем на поверхности ТГЭ, что связано с их агрегацией в процессе высыхания золя.

На рис. 3 представлена микрофотография ТГЭ с электролитически осажденной пленкой висмута ( $Ti_{\text{Э}}/Bi_{\text{макро}}$ ).

На фотографии видно, что пленка висмута не покрывает поверхность

электрода целиком, а образует отдельные участки размером 2 – 10 мкм. Пленку висмута осаждали электролизом раствора, содержащего 0,1 г/л  $Bi(III)$ , при потенциале (-1,0) В в течение 300 с при постоянном перемешивании.

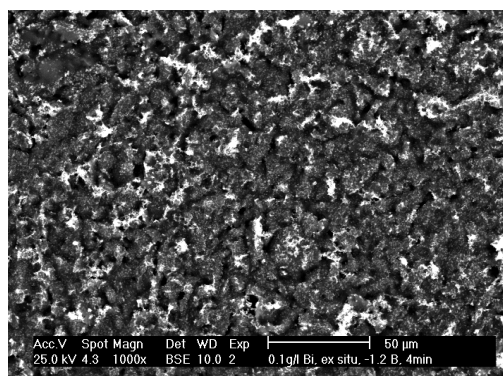


Рисунок 3 – Электронная микрофотография  $Ti_{\text{Э}}/Bi_{\text{макро}}$ .

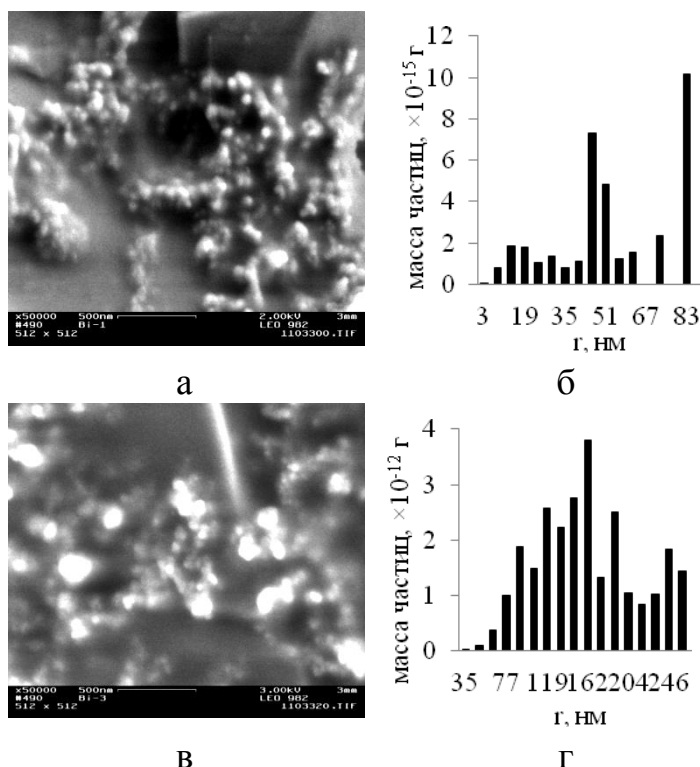


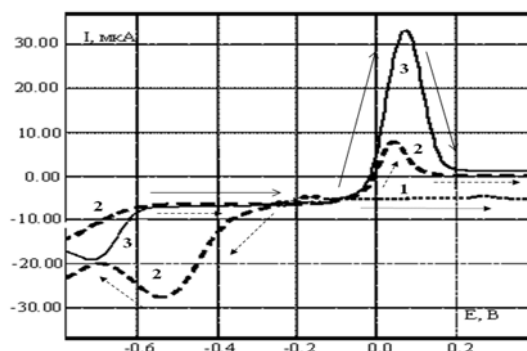
Рисунок 2 – Микрофотографии наночастиц висмута (а, в) и гистограммы распределения (б, г) по поверхности ТГЭ.

На рис. 4 приведены вольтамперограммы (ВА), зарегистрированные с использованием ТГЭ, модифицированного  $Bi_{\text{нано-хим}}$  ( $Ti_{\text{Э}}/Bi_{\text{нано-хим}}$ ).

Отсутствие пика окисления висмута на анодной ВА в интервале потенциалов от (-0,1) до +0,4 В (рис. 4, кр.1) указывает на то, что наночастицы висмута на поверхности ТГЭ

находятся в окисленном состоянии. Пик на катодной ветви катодно-анодной ВА (рис. 4, кр. 2) при (-0,53) В соответствует восстановлению оксидов висмута до металла, а пик на анодной ветви при 0,05 В обусловлен окислением висмута.

Рисунок 4 – ВА, зарегистрированные для ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -хим на фоне 0,1 М  $\text{HNO}_3$  (рН  $2 \pm 0,2$ ) без (линии пунктирная, кр. 1 и точечная, кр. 2) и после выдерживания ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -хим при потенциале (-1,2) В в течение 180 с (кр. 3, сплошная линия).



Ток окисления висмута существенно возрастает после предварительного восстановления электрода на стадии «активации» при потенциале (-1,2) В в течение 180 с (рис. 4, кр. 3) по сравнению с током окисления висмута, зарегистрированным без выдерживания электрода при потенциале «активации» (рис. 4, кр. 2). Это указывает на то, что процесс восстановления протекает во времени.

На рис. 5 приведена серия ВА окисления частиц висмута разного размера. Чётко прослеживается сдвиг экспериментальных кривых в сторону отрицательных потенциалов при уменьшении размера частиц.

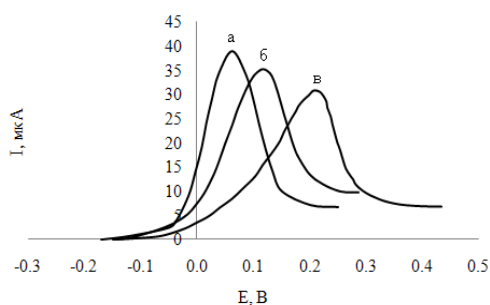


Рисунок 5 – Экспериментальные ВА электроокисления  $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -гф ( $r = 56$  нм) (а),  $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -хим ( $r = 150$  нм) (б), иммобилизованных на поверхность ТГЭ, и ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{макро}}$  (в). Фоновый электролит: 0,1 М  $\text{HNO}_3$ ,  $v = 0,1$  В/с.

Для получения семейства расчётных ВА, описывающих электроокисление частиц висмута разного размера использовали математическую модель процесса электрорастворения, предложенную Брайниной Х.З. с соавторами, в которой:

1. Процесс электрорастворения описывается уравнением баланса электрического заряда:  $\text{Me} = \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ .

2. Суммарное количество электричества ( $Q_0$ ), затраченное на электрорастворение частиц с поверхности индифферентного электрода (начальный заряд), составляет сумму количеств электричества, затраченных на электрорастворение объемного металла ( $Q_{0II}$ ) и на электрорастворение наночастиц ( $Q_{0III}$ ):  $Q_0 = Q_{0II} + Q_{0III}$ .

3. Величина тока  $i$ , которая может быть измерена в эксперименте, рассчитывается согласно выражениям:  $i = i_{II} + i_{III}$ , где  $i_{II}$  и  $i_{III}$  – токи электрорастворения объемного металла и наночастиц металла,  $i_{III}$  зависит от свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) наночастиц.

$$i_{II} = n F k_s S_{II}(t) \left\{ a_M \exp \left[ \frac{n \beta F}{RT} (E - E^\circ) \right] - c(x=0, t) \exp \left[ - \frac{n \alpha F}{RT} (E - E^\circ) \right] \right\}, \quad (1)$$

$$i_{III} = n F k_s S_{III}(t) \left\{ a_M \exp \left[ \frac{n \beta F}{RT} (E - E^\circ) + \frac{\beta \Delta G^\circ}{RT} \right] - c(x=0, t) \exp \left[ - \frac{n \alpha F}{RT} (E - E^\circ) - \frac{\alpha \Delta G^\circ}{RT} \right] \right\}, \quad (2)$$

В настоящей работе расчет вольтамперных кривых электроокисления висмута проводили, используя параметры, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры для расчета ВА электрохимического окисления наночастиц висмута

Параметр	Значение/единица измерения
R – универсальная газовая постоянная	8,31 Дж/моль*К
F – число Фарадея	96485,3 Кл/моль
$a_M$ – активность твердой фазы	моль/см <sup>3</sup>
M – молярная (атомная) масса висмута	209 г/моль
d – плотность висмута	9,747 г/см <sup>3</sup>
$\sigma$ – поверхностное натяжение висмута на границе с воздухом при температуре 271°C	382 дин/см
n – число электронов, участвующих в лимитирующей стадии электрохимического процесса	1
$\delta$ – доля частиц данного размера	относительных единиц
$E_0$ – стандартный электродный потенциал системы $Bi^{3+}/Bi$	(-0,007) В
$\Delta G^\circ$ – свободная поверхностная энергия Гиббса	Дж/моль
$k_s$ – константа скорости электрохимического процесса	см/с
$\alpha, \beta$ – коэффициенты переноса в электродном процессе	0,5

Число электронов полагали равным 1 в соответствии с тем, что, по данным, полученными П. Вилсоном, лимитирующей стадией процесса электрорастворения висмута является  $\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^+$ .

Практически все параметры являются справочными величинами или рассчитываются из последних. Так, значение  $\Delta G^\circ$  рассчитывали по уравнениям:

$$\Delta G^\circ = S \times \sigma \quad (3)$$

$$\text{где, } S = N 4\pi r^2 \quad (4);$$

$$N = \frac{V}{V_{\text{частиц}}} = \frac{M \times 3}{\rho \times 4\pi r^3} \quad (5).$$

Величину  $k_s$  находили, выбирая из серии ВА, рассчитанных для  $\text{Bi}_{\text{макро}}$  при разных  $k_s$ , максимально соответствующую экспериментальной ВА окисления  $\text{Bi}_{\text{макро}}$ . Кривая, рассчитанная для  $k_s = 4,25 \times 10^{-8}$  см/с, практически совпадает с экспериментальной ВА. Эта величина  $k_s$  использовалась далее в расчётах.

На рис. 6 приведены экспериментальные и расчетные ВА электроокисления частиц висмута разного размера. Они практически совпадают. Имеющиеся данные позволяют заключить, что причиной сдвига ВА, описывающих электроокисление наночастиц в сторону отрицательных значений является увеличение  $\Delta G^\circ$  при уменьшении размера частиц, т.е. увеличение электрохимической активности наночастиц.

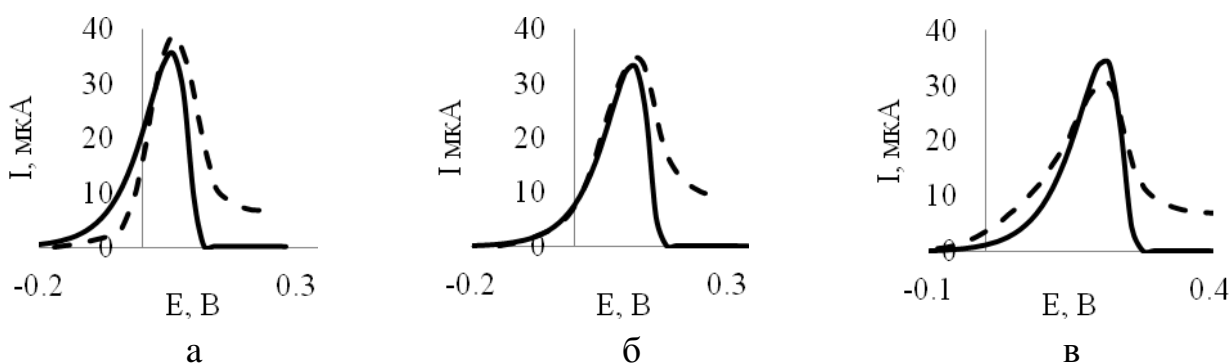


Рисунок 6 – Расчетные (сплошная линия) и экспериментальные (пунктирная линия) ВА электроокисления  $\text{Bi}_{\text{нано}}$  (а, б), иммобилизованных на поверхность ТГЭ, и ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{макро}}$  (в). Параметры для расчета: (а)  $r = 56$  нм,  $Q = 41$  мкКл,  $\delta = 1$ ,  $\Delta G^\circ = 463,6$  Дж/моль; (б)  $r = 150$  нм,  $Q = 38,7$  мкКл,  $\delta = 1$ ,  $\Delta G^\circ = 163,8$  Дж/моль; (в)  $r = 1$  мкм,  $Q = 40$  мкКл,  $\Delta G^\circ = 24,57$  Дж/моль  $\delta = 1$ . Остальные параметры даны в табл. 1 и на рис. 5.

## 2. ИОНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ С ПОВЕРХНОСТИ ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -хим

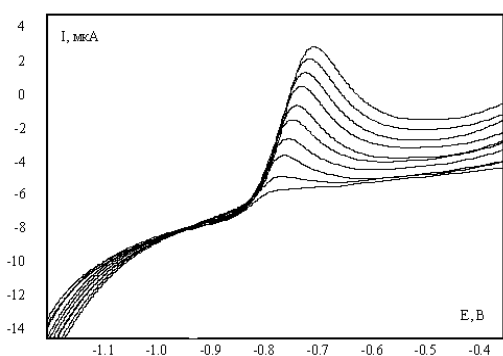


Рисунок 7 – ВА электро-окисления  $\text{Cd}(\text{II})$  с поверхности С-1 в растворе, содержащем  $20 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cd}(\text{II})$  зарегистрированные при  $v$  от 0,1 до 1,0 В/с с шагом 0,1 В/с. Условия: 0,1 М ацетатный буфер +  $20 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Cd}(\text{II})$ ,  $E_{\text{эл}} = (-1,4) \text{ В}$ ,  $t_{\text{эл}} = 180 \text{ с}$ .

На рис. 7 представлены ВА электрохимического растворения кадмия с поверхности ТГЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -хим при разных скоростях развертки потенциала ( $v$ ). С увеличением  $v$  наблюдается рост  $I_{\text{max}}$ , и потенциал, соответствующий  $I_{\text{max}}$  кадмия, смещается в сторону положительных потенциалов (при постоянном количестве вещества, участвующего в процессе). Аналогичные зависимости получены при исследовании ионизации цинка и свинца.

Среднее значение углового коэффициента зависимости  $\lg(I_{\text{max}})$  от  $\lg(v)$

для процессов ионизации цинка, кадмия и свинца (из измерений на пяти различных электродах) для каждого из исследуемых металлов близко к 1. Прямопропорциональная зависимость  $I_{\text{max}}$  от  $v$  свидетельствует об участии в электрохимическом процессе вещества, локализованного на поверхности электрода.

Экспериментально найденные величины угловых коэффициентов зависимости  $E_{\text{max}}$  от  $\lg(v)$ , полученные для рассматриваемых металлов, составляют 0,084, 0,071 и 0,064 для цинка, кадмия и свинца, соответственно. Эти данные свидетельствуют о необратимом характере процесса ионизации этих металлов в изученных условиях.

## 3. РАЗРАБОКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА

Исследована возможность использования наночастиц висмута в качестве модификатора при изготовлении электрохимических сенсоров для определения  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$  (сенсор С-1);  $\text{S}(\text{II})$  (С-2) и  $\text{Ni}(\text{II})$  (С-3) методами АИВ, КИВ и АдКИВ, соответственно.

В качестве токопроводящего материала для изготовления всех трех типов сенсоров использовали графитсодержащие чернила CIRCALOK 6971 (Lord, США), нанесенные методом трафаретной печати на полимерную подложку и отвержденные при 100°C в течение 5 ч.

Восстановление («активацию») окисленного слоя модификатора проводили при потенциалах: (-1,2) В для сенсоров С-1 и С-2, (-1,4) В для С-3, в течение 300 с во всех трех случаях.

### 3.1 Вольтамперометрический сенсор на основе $Bi_{\text{нано}}$ -хим для одновременного определения $Zn(II)$ , $Cd(II)$ и $Pb(II)$ методом АИБ (С-1)

В таблице 2 приведены результаты анализа модельного раствора с использованием С-1, на поверхности которого локализована различная масса наночастиц. Увеличение массы наночастиц ( $>0,14$  мкг) приводит к ухудшению аналитических характеристик. Возможно, это происходит из-за агрегации частиц на поверхности, в результате чего они перестают проявлять свойства отдельных наночастиц, и их активность падает. Уменьшение массы наночастиц ( $<0,14$  мкг) также приводит к ухудшению сенсорных свойств, так как происходит уменьшение рабочей поверхности сенсора. Оптимальное содержание  $Bi_{\text{нано}}$  на поверхности ТГЭ составляет 0,14 мкг.

*Таблица 2 – Результаты анализа модельного раствора, содержащего 0,1 М  $CH_3COONa$  + 0,025 М  $HCl$  ( $pH\ 4,7 \pm 0,2$ ) и по 20 мкг/дм<sup>3</sup>  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Pb(II)$ , с использованием С-1, на поверхности которого локализована разная масса наночастиц  $Bi$  ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ).  $E_{эл} = (-1,2)$  В;  $t_{эл} = 120$  с;  $v = 1,0$  В/с*

m(Bi), мкг	Zn (II)			Cd (II)			Pb (II)		
	$I_{\text{max}}$ , мкА	Найдено, $C \pm \Delta C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$ , %	$I_{\text{max}}$ , мкА	Найдено, $C \pm \Delta C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$ , %	$I_{\text{max}}$ , мкА	Найдено, $C \pm \Delta C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$ , %
1,4	2,3	16,0 $\pm$ 1,7	10,3	1,9	32,7 $\pm$ 17,2	28,5	0,6	10,9 $\pm$ 4,0	20,1
0,7	2,8	34,5 $\pm$ 16,9	27,0	3,6	27,1 $\pm$ 10,1	20,0	0,9	12,7 $\pm$ 2,6	11,1
0,14	4,0	20,6 $\pm$ 2,5	6,7	4,0	18,9 $\pm$ 1,8	5,3	2,7	19,5 $\pm$ 2,8	7,8
0,028	2,0	24,3 $\pm$ 3,2	15,3	2,7	17,2 $\pm$ 3,4	10,9	1,2	13,9 $\pm$ 6,9	27,4

Концентрирование при потенциалах (-1,2) – (-1,4) В в течение 60 с достаточно для формирования выраженных сигналов всех элементов при концентрации ионов на уровне 1 мкг/дм<sup>3</sup>.  $I_{\text{max}}$  после концентрирования

элементов при потенциале (-1,4) В – самый высокий, поэтому именно этот потенциал был выбран для анализа как оптимальный. Прямо пропорциональная зависимость  $I_{\max}$  от  $t_{\text{эл}}$  наблюдается во временном диапазоне от 0 до 180 с при концентрации ионов в растворе 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

Параметры градуировочных зависимостей и ПрО элементов методом АИВ с использованием С-1 представлены в таблице 3.

*Таблица 3 – Показатели определения Zn (II), Cd (II) и Pb (II) методом АИВ (n=5, P = 0,95). Диапазон концентраций 1 – 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Условия определения ионов металлов: E<sub>эл</sub> = (-1,4) В, t<sub>эл</sub> = 180 с, остальные параметры в таблице 2*

Me (II)	Уравнение регрессии <sup>а)</sup>	r <sup>2</sup> <sup>б)</sup>	ПрО, мкг/дм <sup>3</sup>	ПДК в водах рыбохозяйственного значения, мкг/дм <sup>3</sup>
Zn (II)	$I = (3,17 \pm 0,01) C_{\text{Zn}} + (1,27 \pm 0,19)$	0,9999	0,52	10
Cd (II)	$I = (6,07 \pm 0,01) C_{\text{Cd}} - (2,07 \pm 0,34)$	0,9997	0,50	5
Pb (II)	$I = (4,56 \pm 0,01) C_{\text{Pb}} - (1,46 \pm 0,29)$	0,9999	0,56	6

<sup>а)</sup> I – ток, мкА; <sup>б)</sup> r<sup>2</sup> – коэффициент корреляции.

### 3.2 Вольтамперометрический сенсор на основе Bi<sub>нано</sub>-хим для определения сульфид-ионов методом КИВ (С-2)

*Таблица 4 Результаты анализа модельного раствора, содержащего 0,1 М аммиачный буфер + 0,1 мг/дм<sup>3</sup> S<sup>2-</sup>, с использованием электродов, на поверхности которых локализовано различное содержание Bi<sub>нано</sub> (n=5, P=0,95). E<sub>эл</sub> = (-0,55) В, t<sub>эл</sub> = 75 с, v = 0,1 В/с*

m(Bi), мкг	I <sub>max</sub> , мкА	Найдено, C±ΔC мг/л	S <sub>r</sub> , %
0,028	4,9	0,083±0,022	16,1
0,14	5,7	0,086±0,006	10,9
0,7	17,9	0,097±0,003	2,7
1,4	19,5	0,099±0,004	4,8
2,8	12,7	0,074±0,005	8,9

В качестве фонового электролита при определении S (II) использовали аммиачный буферный раствор (0,1 М NH<sub>4</sub>ОН + 0,1 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (pH 9,5±0,2)), предложенный Титовой Т.В. с соавторами для определения S (II) на Pt электроде.

В таблице 4 приведена зависимость аналитических параметров С-2 от массы

наночастиц на поверхности электрода. Увеличение массы до 1,4 г/дм<sup>3</sup> приводит к существенному улучшению исследуемых параметров. При дальнейшем

увеличении массы частиц происходит частичное растворение висмута, и при катодной развертке на ВА появляется пик его восстановления, маскирующий пик восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$I_{\text{max}}$  восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  наблюдается при  $E = (-0,86)$  В. При концентрировании сульфид-ионов на поверхности электрода в виде  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  большое значение имеет  $E_{\text{эл}}$ .  $I_{\text{max}}$  восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  имеет наибольшую величину при  $E_{\text{эл}}$  в интервале  $(-0,5) - (-0,6)$  В. При смещении  $E_{\text{эл}}$  в анодную область относительно  $(-0,5)$  В происходит частичное растворение висмута с поверхности электрода, и при регистрации катодной вольтамперной кривой регистрируется пик восстановления висмута, а пик восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  резко уменьшается. При сдвиге  $E_{\text{эл}}$  в катодную область относительно  $(-0,6)$  В висмут с поверхности электрода практически не растворяется, вследствие чего образования малорастворимого осадка  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  не происходит, что также приводит к резкому уменьшению величины тока восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Оптимальная скорость развертки потенциала  $0,1$  В/с, и время накопления  $t_{\text{эл}}=75$  с.

На рис. 8 (а) приведена серия катодных ВА зафиксированных после концентрирования  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  на поверхности из растворов содержащих разные концентрации  $\text{S}(\text{II})$  и соответствующий им калибровочный график (б).

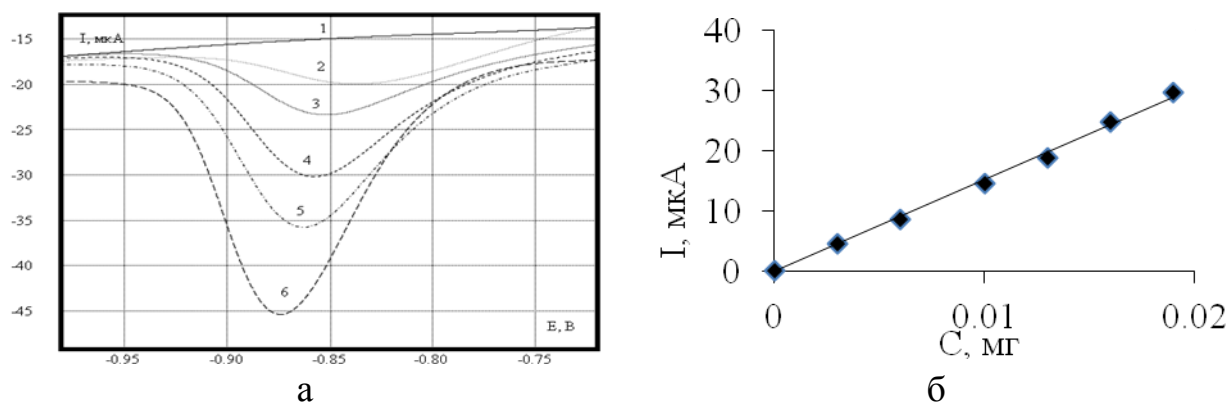


Рисунок 8 – Катодные ВА  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , полученные с использованием С-2 при разных концентрациях  $\text{S}^{2-}$  в растворе (а) и соответствующий им калибровочный график (б). Фоновый электролит:  $0,1$  М аммиачный буфер ( $\text{pH } 9,5 \pm 0,2$ ) +  $0; 0,003; 0,006; 0,01; 0,013; 0,016$  мг/дм<sup>3</sup>  $\text{S}^{2-}$  (кривые 1 – 6, соответственно). Остальные параметры приведены в таблице 4.



Пик восстановления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  имеет правильную, симметричную форму. Его значение увеличивается пропорционально увеличению концентрации  $\text{S(II)}$ , что позволяет считать его АС.

### 3.3 Вольтамперометрический сенсор на основе $\text{Bi}_{\text{нано}}$ -хим для определения никеля методом АдКИВ (С-3)

В табл. 5 приведены результаты исследований влияния массы наночастиц висмута на поверхности электрода на аналитические характеристики С-3. При изменении содержания висмута от 1,4 до 5,6 мкг не влияет на величину  $I_{\text{max}}$ , но при этом постепенно увеличивается значение  $R$  до 96,7%. Дальнейшее увеличение массы частиц приводит к увеличению  $I_{\text{max}}$ , однако показатель правильности при этом существенно падает.

С использованием сенсора С-3 с содержанием на поверхности  $\text{Bi}_{\text{нано}}$  5,6 мкг были найдены оптимальные условия формирования сигнала никеля:  $\text{C(ДМГ)} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ М}$ ,  $E_{\text{эл}} = (-0,8) \text{ В}$ ,  $v = 1,0 \text{ В/с}$ ,  $t_{\text{эл}} = 120 \text{ с}$ .

*Таблица 5 Аналитические характеристики сенсоров для определения  $\text{Ni(II)}$  с разным содержанием наночастиц  $\text{Bi}$  ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ). Диапазон концентраций 0-5 мкг/дм<sup>3</sup>  $\text{Ni(II)}$ . Условия: 0,05 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,025 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0,025 М  $\text{NaCl}$  +  $2,5 \times 10^{-4} \text{ М ДМГ}$  ( $\text{pH } 9,8 \pm 0,2$ );  $E_{\text{эл}} = (-0,8) \text{ В}$ ;  $t_{\text{эл}} = 40 \text{ с}$ ;  $v = 0,5 \text{ В/с}$*

$m(\text{Bi})$ , мкг	Уравнение регрессии <sup>1</sup>	$r^2$	ПрО, мкг/дм <sup>3</sup>	$R$ , % для 1 мкг/дм <sup>3</sup>
1,4	$y = (21,3 \pm 0,39) C_{\text{Ni(II)}} - (1,3 \pm 1,2)$	0,9916	0,48	$37,4 \pm 19,2$
2,8	$y = (28,0 \pm 0,42) C_{\text{Ni(II)}} + (1,0 \pm 0,3)$	0,9945	0,40	$59,4 \pm 17,5$
4,2	$y = (18,6 \pm 0,22) C_{\text{Ni(II)}} + (0,8 \pm 0,7)$	0,9965	0,32	$72,2 \pm 19,1$
5,6	$y = (25,0 \pm 0,19) C_{\text{Ni(II)}} - (1,7 \pm 0,6)$	0,9985	0,21	$96,7 \pm 2,4$
7	$y = (61,0 \pm 0,56) C_{\text{Ni(II)}} - (9,1 \pm 1,8)$	0,9975	0,24	$51,9 \pm 5,8$

<sup>1</sup> $y - dI/dE$  (мкА/В)

В оптимальных условиях проведено сравнение С-3, модифицированных частицами висмута различной природы:  $\text{Bi}_{\text{нано-гф}}$ ,  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$  и  $\text{Bi}_{\text{макро}}$ . Полученные данные приведены в таблице 6.

Аналитические характеристики ТГЭ, модифицированных  $\text{Bi}_{\text{нано-гф}}$ , свидетельствуют о невозможности его использования для определения никеля. ТГЭ, модифицированные  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ , по пределу обнаружения не уступают электродам, модифицированным  $\text{Bi}_{\text{макро}}$ , несмотря на некоторое снижение

чувствительности. При этом использование электродов, модифицированных  $Bi_{\text{нано-хим}}$ , позволяет исключить процедуру осаждения пленки висмута. Также сенсор на основе  $Bi_{\text{нано-хим}}$  стабильно работает в течение недели, в то время как электрод, модифицированный  $Bi_{\text{макро}}$ , может быть использован только в течение одного дня. Стабильная работа электрода на основе  $Bi_{\text{нано-хим}}$ , по сравнению  $TГЭ/Bi_{\text{макро}}$ , обусловлена более высокой электрохимической активностью наночастиц.

*Таблица 6 Аналитические характеристики определения Ni (II) с использованием ТГЭ, модифицированных частицами висмута различной природы. Условия:  $t_{\text{эл}} = 120$  с;  $v = 1,0$  В/с. Остальные параметры приведены в табл. 5.*

Модификатор/ Средний размер частиц	Уравнение регрессии (n = 21)	$r^2$	ПрО, мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$ (%) для 3 мкг/дм <sup>3</sup> Ni (II) (n=14)	R(%) для 1 мкг/дм <sup>3</sup> Ni (II) (n=3, P=0,95)
$Bi_{\text{нано-гф}}/120$ нм	$y = (7,6 \pm 0,1) C_{Ni} - (1,6 \pm 0,3)$	0,9952	0,37	9,7	$16,7 \pm 3,6$
$Bi_{\text{нано-хим}}/380$ нм	$y = (75,4 \pm 0,3) C_{Ni} - (5,7 \pm 3,8)$	0,9996	0,11	4,8	$99,9 \pm 2,0$
$Bi_{\text{макро}}/16$ мкм	$y = (205,8 \pm 0,8) C_{Ni} + (192 \pm 0,4)$	0,9996	0,10	6,2	$101,6 \pm 4,1$

Известно, что электрохимические сенсоры, изготовленные на основе наночастиц металлов, обладают лучшими аналитическими характеристиками по сравнению с сенсорами, модифицированными металлом в макросостоянии. В представленной работе впервые показано, что на аналитические характеристики сенсоров существенное влияние оказывает не только размер наночастиц, но и их масса и распределение по поверхности электрода.

На рис. 10 приведена зависимость максимального тока превращения концентрата от массы наночастиц висмута на поверхности сенсора в трех основных вариантах концентрирования: разряде ионов металлов на поверхности электрода (I); образовании малорастворимого химического соединения с материалом сенсора (II); адсорбционном концентрировании (III).

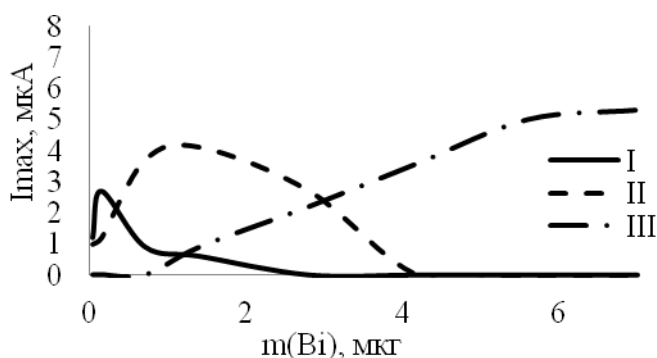


Рисунок 10 – Зависимости максимальных токов превращения концентрата от массы наночастиц висмута на поверхности сенсора в разных вариантах концентрирования (см. по тексту).

Рисунок демонстрирует взаимосвязь массы наночастиц на поверхности трансдьюсера и свойств сенсоров, предназначенных для реализации основных вариантов концентрирования в методе ИВ. Для концентрирования цинка, кадмия и свинца в результате разряда ионов металлов оптимальной является масса частиц равная 0,14 мкг. В этом случае наночастицы висмута на поверхности электрода не образуют агломератов и, скорее всего, имеют такие же размеры, как в исходной модифицирующей суспензии. Для определения S(II), которые концентрируются в виде малорастворимого соединения с материалом сенсора, оптимальной является масса частиц на уровне 1,4 мкг. При этом на поверхности электрода образуются агломераты размером  $181 \pm 7$  нм (рис. 11(а)). При определении Ni(II), которые концентрируются в результате адсорбции его комплексного соединения с ДМГ, оптимальная масса частиц составляет 5,6 мкг. При этом на поверхности электрода образуются еще большие агломераты размером  $380 \pm 76$  нм (рис. 11 (б)).

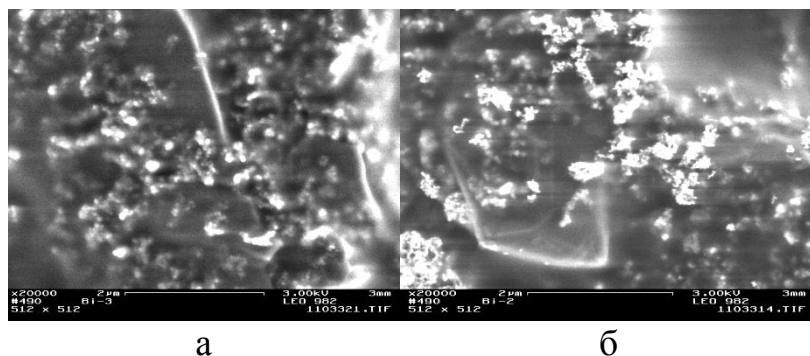


Рисунок 11 – Микрофотографии поверхности ТГЭ/ $Vi_{\text{нано-хим}}$ , модифицированных наночастицами Bi массой 1,4 мкг (а) и 5,6 мкг (б).

Таким образом, при создании сенсоров, предназначенных для реализации различных вариантов концентрирования, необходимо принимать во внимание взаимосвязь сенсорных свойств с массой, размером и распределением наночастиц на поверхности трансдьюсера.

## ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Zn (II), Cd (II) и Ni (II) В РЕАЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

### 4.1 Определение Zn (II) и Cd (II) в сточных водах цинкового производства.

Образцы отбирались на входе в очистные сооружения Челябинского электролитного цинкового завода (АООТ «ЧЭЦЗ»).

Результаты анализа сточных вод, полученные методом ИВ с использованием С-1 и независимым методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС), приведены в таблице 7. Хорошее совпадение результатов анализа образцов двумя методами свидетельствует о правильности результатов, полученных методом ИВ с использованием С-1.

*Таблица 7 Результаты анализа сточных вод на содержание Zn (II) и Cd (II), полученные методом ИВ с использованием С-1 и независимым методом ААС<sup>1</sup> (n=3, P=0,95)*

Проба	Найдено Zn (II), мг/дм <sup>3</sup>				Найдено Cd (II), мг/дм <sup>3</sup>			
	ИВ <sup>а</sup>		ААС		ИВ <sup>а</sup>		ААС <sup>о</sup>	
№	С ± ΔС	S <sub>г</sub> , %	С ± ΔС	S <sub>г</sub> , %	С ± ΔС	S <sub>г</sub> , %	С ± ΔС	S <sub>г</sub> , %
1	17,9 ± 0,7	1,6	17,6 ± 0,6	2,7	1,2 ± 0,1	4,1	1,2 ± 0,1	8,3
2	57,4 ± 1,5	1,0	59 ± 0,6	0,8	6,4 ± 0,6	3,6	6,9 ± 0,4	4,3
3	221 ± 14	2,5	225 ± 5,3	1,9	7,1 ± 0,7	3,7	7,8 ± 0,2	2,0
4	132 ± 18	5,5	137 ± 11	6,4	25,2 ± 2,6	4,2	26,6 ± 0,5	1,6
5	102 ± 11	4,3	102 ± 4,4	3,5	11,8 ± 1,8	6,2	12,4 ± 0,4	2,7

<sup>а)</sup> – E<sub>эл</sub> = (-1,4) В для Zn и (-1,2) В для Cd; t<sub>эл</sub> = 10 – 40 с.

### 4.2 Определение Ni (II) в растительных, пищевых объектах и почвах.

Наиболее сильное мешающее влияние на определение никеля с использованием С-3 оказывают ионы кобальта. Оценка перечня стандартных образцов (СО), содержащих никель, показала, что образцы, содержащие кобальт в больших количествах, чем никель, практически не встречаются.

Результаты определения Ni (II) в СО листьев оливы, клубней картофеля и различных видах дерново-подзолистых супесчаных почв (ДПСП) с использованием сенсора С-3 приведены в табл. 8.

Очевидна хорошая сходимость результатов анализа СО на содержание никеля с аттестованными значениями, что доказывает корректность

<sup>1</sup> Результаты, методом ААС, были получены в лаборатории санитарии и экологического мониторинга АООТ «ЧЭЦЗ».

предлагаемого нами метода АдКИВ определения никеля в почвах, пищевых и природных объектах с использованием разработанного сенсора.

*Таблица 8 Результаты определения никеля в СО методом АдКИВ с использованием С-3 ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )*

СО	Аттестованное значение Ni (II) в СО, мкг/Г	Найдено Ni (II), мкг/Г	S <sub>r</sub> , %
Листья оливы	$8,0 \pm 0,4$	$8,09 \pm 0,18$	1,9
Клубни картофеля	$1,3 \pm 0,2$	$1,29 \pm 0,03$	2,3
ДПСР-1	$10 \pm 2$	$9,9 \pm 0,5$	3,7
ДПСР-2	$87 \pm 9$	$82 \pm 4$	3,8
ДПСР-3	$290 \pm 10$	$292 \pm 7$	1,8

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен химический метод синтеза наночастиц висмута, заключающийся в восстановлении его ионов из раствора соли сильным восстановителем. Методом ПЭМ установлено, что размер полученных наночастиц висмута составляет  $30 \pm 5$  нм (в золе).
2. Методом СЭМ установлено, что на поверхности ТГЭ  $Bi_{\text{нано-гф}}$  распределены равномерно и не образуют больших агломератов, а  $Bi_{\text{нано-хим}}$  объединяются в достаточно большие агломераты.
3. Методами ПЭМ и СЭМ выявлены различия в размерах получаемых различными методами  $Bi_{\text{нано}}$  в золях и на поверхности ТГЭ после их нанесения.
4. Изучены электрохимические свойства  $Bi_{\text{макро}}$ ,  $Bi_{\text{нано-хим}}$  и  $Bi_{\text{нано-гф}}$ , иммобилизованных на поверхность ТГЭ. Установлено, что при уменьшении размера частиц происходит сдвиг потенциала электрохимического окисления висмута в катодную область, что обусловлено увеличением  $\Delta G^\circ$ , т.е. возрастанием их активности, что согласуется с предложенной проф. Брайниной Х.З. математической моделью.
5. Предложен новый безртутный сенсор на основе  $Bi_{\text{нано-хим}}$  и разработан способ одновременного определения цинка, кадмия и свинца в диапазоне концентраций  $1 - 50$  мкг/дм<sup>3</sup>. Пределы обнаружения элементов составляют 0,52 (Zn), 0,50 (Cd) и 0,56 (Pb) мкг/дм<sup>3</sup>. Разработанный способ применен для анализа

сточных вод. Получено хорошее соответствие результатов анализа разработанным способом и независимым методом ААС.

6. Показана принципиальная возможность использования сенсора, модифицированного  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ , для определения  $\text{S (II)}$  методом КИВ. Диапазон определяемых концентраций составляет  $0,03 - 0,2 \text{ мг/дм}^3$ .

7. Разработан способ определения  $\text{Ni (II)}$  методом АдКИВ с использованием сенсора на основе  $\text{Bi}_{\text{нано-хим}}$ . Предел обнаружения никеля составляет  $0,11 \text{ мкг/дм}^3$ . Способ применен для анализа СО. Наблюдается хорошее совпадение результатов, полученных разработанным способом, с аттестованными значениями содержания никеля в анализируемых СО.

8. Получена новая информация о взаимосвязи массы, размера и распределения наночастиц на поверхности трансдьюсера и свойствами сенсоров, предназначенных для реализации основных вариантов концентрирования в методе ИВ: при разряде ионов металлов на поверхности электрода (определение  $\text{Zn (II)}$ ,  $\text{Cd (II)}$  и  $\text{Pb (II)}$ ); при образовании малорастворимого химического соединения с материалом сенсора (определение  $\text{S (II)}$ ); при адсорбционном концентрировании (определение  $\text{Ni (II)}$ ).

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

В реферируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Пьянкова Л.А., Малахова Н.А., Стожко Н.Ю., Мурзакаев А.М., Брайнина Х.З. Сенсор на основе наночастиц висмута в безртутной вольтамперометрии тяжелых металлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. т. 76. № 11. С. 3-7.

2. Piankova L.A., Malakhova N.A., Stozhko N.Yu., Brainina Kh.Z., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R., Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel // Electrochemistry Communications. 2011. V. 13. № 9. P. 981-984.

3. Пьянкова Л.А., Малахова Н.А., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З., Кудрявцева Т.М., Гончаревич А.В. Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута для определения никеля в пищевых, природных объектах и почвах //

Современные проблемы науки и образования. 2011. № 4. URL: [www.science-education.ru/98-4724](http://www.science-education.ru/98-4724) (дата обращения: 12.09.2011).

4. Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Piankova L.A., Stozhko N.Yu., Myrzakaev A.M., Timoshenkova O.R. Bismuth nanoparticles electrooxidation: theory and experiment // Journal of Solid State Electrochemistry. 2011. V. 15. № 11-12. P. 2469-2475.

В других изданиях:

5. Пьянкова Л.А. Нетоксичные электрохимические сенсоры на основе наночастиц висмута для определения тяжелых металлов // Тез. докл. Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва. 2009. с. 569-570.

6. Пьянкова Л.А. Электрохимическое определение следовых количеств Zn (II), Cd (II) и Pb (II) с помощью наночастиц висмута // Тез. докл. XX Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 2010. с. 76-78.

7. Пьянкова Л.А., Стожко Н.Ю. Вольтамперометрический сенсор на основе химически синтезированных наночастиц висмута // Тез. докл. Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Москва 2010. с. 233.

8. Малахова Н.А., Пьянкова Л.А., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З. Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута в анализе сточных вод // Сборник трудов Симпозиума с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии». Томск. 2010. с. 75-76.

9. Пьянкова Л.А., Брайнина Х.З., Малахова Н.А., Стожко Н.Ю. Определение сульфид-ионов с использованием сенсора на основе наночастиц висмута // Сборник трудов Симпозиума с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии». Томск. 2010. с. 77-78.

10. Стожко Н.Ю., Малахова Н.А., Сараева С.Ю., Викулова Е.В., Пьянкова Л.А., Добрынина Т.Ю., Брайнина Х.З. Вольтамперометрические сенсоры: от макро к наноструктурированной поверхности // Сборник трудов Симпозиума с международным участием «Теория и практика электроаналитической химии». Томск. 2010. с. 16-18.

11. Пьянкова Л.А., Добрынина Т.Ю., Варзакова Д.П., Брайнина Х.З. Электрохимические сенсоры на основе наночастиц металлов для мониторинга окружающей среды и клинического анализа // Тез. докл. Третьего Международного конкурса работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва. 2010. 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
12. Пьянкова Л.А., Брайнина Х.З. Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута для определения никеля // Тез. докл. XXI Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 2011. с. 180-181.
13. Пьянкова Л.А., Малахова Н.А., Сараева С.Ю., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З. Электрохимический сенсор на основе наночастиц висмута для определения следовых количеств никеля в природных и пищевых объектах // Тез. докл. VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2011». Архангельск. 2011. с. 234.
14. Тимошенкова О.Р., Мурзакаев А.М., Брайнина Х.З., Викулова Е.В., Пьянкова Л.А., Добрынина Т.Ю. Исследование зависимости характеристик электрода от размера и расположения наночастиц на его поверхности // Тез. докл. XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ-2011», Черноголовка. 2011. с. 171.
15. Пьянкова Л.А., Малахова Н.А., Стожко Н.Ю. Определение никеля с использованием электрода на основе наночастиц висмута // Тез. докл. XIV Всероссийского экономического форума научно-исследовательских работ молодых ученых и студентов «Конкурентоспособность территорий» с международным участием. Екатеринбург. 2011. ч. 11., с. 107-108.
16. Малахова Н.А., Пьянкова Л.А., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З. Адсорбционная вольтамперометрия никеля с использованием наночастиц висмута. // Тез. докл. III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар. 2011 г. с. 60.